

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

ТОЧНЫЕ АВТОНОМНЫЕ ИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДВУХ РЕАГЕНТОВ

© 2020 г. В. Х. Федотов^{1*}, Н. И. Кольцов¹, П. М. Косьянов²

¹Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

²Филиал Тюменского индустриального университета, Нижневартовск, Россия

*E-mail: fvh@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019;

после доработки 13.05.2019;

принята в печать 20.05.2019

Определены автономные (временные) инварианты нелинейных химических реакций, в которых участвуют два реагента. Для динамических моделей таких реакций существуют аналитические решения, которые позволяют найти точные инварианты. Такие инварианты представляют собой соотношения, связывающие неравновесные значения концентраций реагентов, измеренные в двух экспериментах с разными начальными условиями (дуал-экспериментах). Эти соотношения остаются строго постоянными в течение всей реакции. Полученные в работе соотношения применены к исследованию нестационарных свойств одно-, двух- и трехстадийных нелинейных реакций с кинетическим законом действующих масс, протекающих в закрытой системе. Найденные для этих реакций инвариантные кривые сопоставлены с кривыми изменения концентраций реагентов в течение всего переходного процесса. Показано, что зависимости инвариантов от времени остаются строго постоянными (имеют нулевой порядок), в то время как концентрации реагентов претерпевают непрерывные экспоненциальные изменения в ходе переходного процесса. Полученные результаты расширяют представления о характеристиках нелинейных химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач нестационарной химической кинетики и моделировании химических реакторов идеального смешения в изотермических условиях.

Ключевые слова: химические реакции, автономные инварианты, дуал-метод.

DOI: 10.31857/S0207401X20030048

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач нестационарной химической кинетики является определение точных автономных (не зависящих от времени) кинетических инвариантов химических реакций. В настоящее время эта задача решена только для некоторых линейных реакций. Для ее решения использован развиваемый Г.С. Яблонским с соавт. дуал-метод [1–8]. Этот метод основан на анализе двух неравновесных экспериментов с взаимнообратными граничными (“термодинамическими”) начальными условиями и является теоретической базой [3] экспериментальных методов неравновесной кинетики и конструирования химических реакторов — технология временного анализа продуктов (temporal analysis of products) [9] и др.

Новые результаты, полученные в этом направлении исследований неравновесной химической кинетики, можно найти в работах [10–16], где изложен мультиметод, обобщающий и расширяющий возможности дуал-метода применительно к нелинейным динамическим системам и химиче-

ским реакциям. Мультиметод позволяет по результатам двух и более неравновесных экспериментов с различными начальными условиями (причем необязательно граничными) определить приближенные автономные инварианты (квазиинварианты) нелинейных систем. Квазиинварианты представляют собой комбинации неравновесных концентраций реагентов (температур), которые остаются почти постоянными в течение всей реакции.

Представляет интерес поиск новых неравновесных характеристик нелинейных реакций. Проведем такое исследование и найдем аналитические выражения для точных автономных инвариантов нелинейных химических реакций с участием двух реагентов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию с участием двух реагентов, А и В, протекающую через стадии вида

$$a_i A + b_i B = a_{-i} A + b_{-i} B, \quad i = 1, \dots, s; \quad (1)$$

здесь $a_{\pm i} \geq 0$, $b_{\pm i} \geq 0$ ($a_{\pm i} b_{\pm i} \neq 0$) – стехиометрические коэффициенты веществ А и В в стадии i . Динамика такой реакции в закрытом безградиентном изотермическом реакторе в рамках закона действующих масс описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ):

$$A' = \sum (a_{-i} - a_i)(r_i - r_{-i}) \equiv f(k_i, k_{-i}, A, B), \quad (2)$$

$$B' = \sum (b_{-i} - b_i)(r_i - r_{-i}) \equiv g(k_i, k_{-i}, A, B), \quad (3)$$

где A и B – концентрации реагентов А и В (мольн. доли), соответственно; $r_i = k_i A^{a_i} B^{b_i}$ и $r_{-i} = k_{-i} A^{a_{-i}} B^{b_{-i}}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), k_i , k_{-i} – константы скоростей соответствующих стадий (1/с). Начальные условия (н. у.) зададим соотношениями

$$A(0) = A_0, \quad B(0) = B_0. \quad (4)$$

Координаты равновесий A_∞ , B_∞ реакции (1) определяются из условий

$$f = g = 0. \quad (5)$$

В закрытых системах уравнения равновесия (5) имеют единственное устойчивое решение [17–25]

и выполняется нестационарный закон сохранения (тривиальный точный автономный инвариант):

$$A(t) + B(t) = A_\infty + B_\infty = A_0 + B_0 = 1. \quad (6)$$

Из (6) следует, что стехиометрические коэффициенты связаны равенством

$$\sum (a_{-i} - a_i) = \sum (b_i - b_{-i}). \quad (7)$$

Соотношения (6), (7) означают, что уравнения (2), (3) зависимы, а система (2)–(3) эквивалентна неоднородному автономному ОДУ:

$$A' = f(\mathbf{a}, A), \quad (8)$$

где $\mathbf{a} = \mathbf{a}(k_i, k_{-i}, A_0, B_0)$ – вектор параметров.

Для мономолекулярных стадий уравнение (8) запишется следующим образом:

$$A' = aA + b, \quad (9)$$

где $a \neq 0$, b – параметры. Общее решение этого линейного ОДУ имеет вид

$$A(t) = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-at), \quad (10)$$

где, согласно (5), $A_\infty = -b/a$. Применим к выражению (10) обобщенный метод расчета нелинейных квазиинвариантов [16]. Для этого зададим н. у. $A_{01} \neq A_{02}$, введем удобные обозначения и найдем инвариант

$$K(t) \equiv [A_1(A_{02} - A_\infty) - A_2(A_{01} - A_\infty)]/[A_\infty(A_{02} - A_{01})] = 1. \quad (11)$$

Как видно, хотя $K(t)$ и зависит от неравновесных концентраций реагентов, констант скоростей стадий реакции и н. у., но не зависит от времени, т.е. выражение (11) является точным автономным инвариантом. Пары н. у. $A_{01} = 1$, $B_{01} = 0$ и $A_{01} = 0$, $B_{01} = 1$ будем называть “термодинамическими” в том смысле, что они соответствуют взаимнообратным реакциям. Уравнения (9)–(11) могут моделировать только одну обратимую реакцию: $A = B$.

При наличии бимолекулярных стадий уравнение (8) примет вид

$$A' = cA^2 + aA + b, \quad (12)$$

где a , b , $c \neq 0$ – параметры. Общее решение этого ОДУ представим в виде

$$A(t) = [-a + D \operatorname{tg}((Dt/2) + \arctg((a + 2A_0c)/D))]/2c, \quad (13)$$

где $D = (4bc - a^2)^{1/2}$. Согласно (5), равновесия определяются выражением $A_\infty = [-a \pm (a^2 - 4bc)^{1/2}]/2c$. Эти равновесия вещественны при $a^2 > 4bc$, т.е. когда $D = i|D|$ – мнимое число (i – мнимая единица, $i^2 = -1$; $|D|$ – модуль числа) и $\operatorname{tg}((Dt/2) + \arctg((a + 2A_0c)/D))$ – комплексное число. Собственное число $\lambda = \partial A'/\partial A = 2cA + a$ в двух равновесиях принимает значения $\lambda_{1,2} = \pm(a^2 - 4bc)^{1/2}$, т.е. устойчиво только меньшее (“–”) равновесие [26]. Это равновесие физично ($0 < A_\infty < 1$) при

$$c + a + b < 0, \quad a^2 > 4bc, \quad a < 0, \quad b > 0. \quad (14)$$

При $a^2 = 4bc$ равновесия сливаются и их устойчивость в линейном приближении не определяется ($\lambda_{1,2} = 0$). При $a^2 < 4bc$ равновесия становятся комплексными (нефизичными).

Применим вновь обобщенный дуал-метод [16]. Решим дважды задачу Коши и запишем решение (13), (14) для н. у. $A_{01} \neq A_{02}$:

$$A_1(t) = [-a + D \operatorname{tg}((Dt/2) + \arctg((a + 2A_{01}c)/D))]/2c, \quad (15)$$

$$A_2(t) = [-a + D \operatorname{tg}((Dt/2) + \arctg((a + 2A_{02}c)/D))]/2c. \quad (16)$$

Разрешим каждое из этих уравнений относительно времени:

$$\arctg((a + 2cA_1)/D) - \arctg((a + 2cA_{01})/D) = Dt/2,$$

$$\arctg((a + 2cA_2)/D) - \arctg((a + 2cA_{02}c)/D) = Dt/2.$$

Вычтем из первого уравнения этой системы второе, поделим полученное выражение на его правую часть, введем обозначения и получим

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned}
z_1 &\equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_1)/D) = -i\operatorname{arth}((a + 2cA_1)/|D|), \\
z_2 &\equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_2)/D) = -i\operatorname{arth}((a + 2cA_2)/|D|), \\
z_{01} &\equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{01})/D) = \\
&= -i\operatorname{arth}((a + 2cA_{01})/|D|), \\
z_{02} &\equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{02})/D) = \\
&= -i\operatorname{arth}((a + 2cA_{02})/|D|).
\end{aligned} \quad (18)$$

Из (17), (18) следует, что $K(t)$ зависит от неравновесных концентраций реагентов, констант скоростей стадий реакции и н. у., но не зависит от времени, т.е. соотношение (17) является точным нелинейным автономным инвариантом. Этот инвариант выражается через произведения двух мнимых чисел — мнимой единицы (i) и гиперболического арктангенса (arth), и поэтому всегда принимает только действительные значения. Соотношения (12)–(18) могут моделировать шесть одно- и двухстадийных бимолекулярных реакций, включающих стадии $A = B$, $2A = 2B$ или $A + B = 2B$.

При наличии тримолекулярных стадий $3A = 3B$, $A + 2B = 3B$, $2A + B = 3A$, $A + 2B = B + 2A$, система (2)–(3) принимает вид

$$A' = dA^3 + cA^2 + aA + b \quad (19)$$

и не имеет общего решения. Для таких реакций точные инварианты могут быть найдены только для частных случаев (см. формулы (1.7), (1.8) ниже). Соотношения (9)–(19) моделируют 24 механизма одно-, двух- и трехстадийных моно-, би- и тримолекулярных реакций. Для каждого из них существует множество точных инвариантов, соответствующих разным дуал-экспериментам. Эти инварианты являются дополнительной неравновесной характеристикой механизма исследуемой реакции и могут быть использованы при его реконструкции. Рассмотрим примеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Найдем точные инварианты реакции

$$nA = nB. \quad (1.1)$$

Примером служит реакция изомеризации бутилена $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, протекающая линейно, если $n = 1$ [5], или нелинейно, если $n > 1$. При $n = 1$ эта реакция описывается уравнением вида (9):

$$A' = -(k_{-1} + k_1)A + k_{-1}, \quad (1.2)$$

где $a = -(k_{-1} + k_1) < 0$, $b = k_{-1} > 0$. При $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$ получим $a = -5$, $b = 1$, $A_\infty = 1/5$. Выберем, например, “термодинамические” н. у. $A_{01} = 1$, $A_{02} = 0$, тогда выражение (11) запишется в следующем виде:

$$K(t) \equiv A_1(t) + 4A_2(t) = 1. \quad (1.3)$$

Соотношение (1.3) соответствует горизонтальной линии на графике зависимости $K(t)$ и является линейным автономным инвариантом.

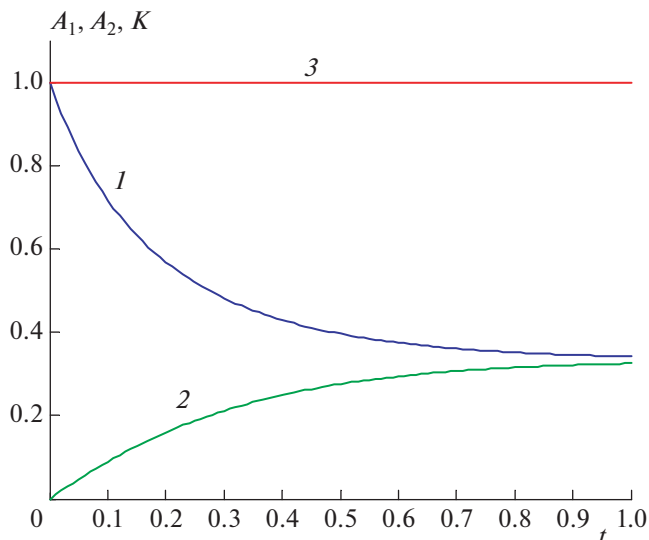


Рис. 1. Решения двух задач Коши и точный инвариант для реакции (1.1) при $n = 2$, $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $A_{01} = 1$, $A_{02} = 0$: 1 — $A_1(t)$, 2 — $A_2(t)$, 3 — $K(t)$.

При $n = 2$ реакция (1.1) описывается уравнением (12):

$$A' = -k_1A^2 + k_{-1}(1 - A)^2, \quad (1.4)$$

где $c = k_{-1} - k_1 \neq 0$ при $k_1 \neq k_{-1}$, $a = -2k_{-1} < 0$, $b = k_{-1}^2 > 0$. Условия физичности равновесия (14) выполняются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$. Тогда $a = -2$, $b = 1$, $c = -3$, $a^2 - 4bc = 16$, $A_\infty = 1/3$, $D = (-16)^{1/2}$. Выберем “термодинамические” н. у. $A_{01} = 1$, $A_{02} = 0$, тогда точный инвариант (17), (18) запишется так:

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (1.5)$$

где

$$\begin{aligned}
z_1 &= -\operatorname{arth}((2 + 6A_1)/D), \quad z_2 = -\operatorname{arth}((2 + 6A_2)/D), \\
z_{01} &= -\operatorname{arth}((2 + 6A_{01})/D), \quad z_{02} = -\operatorname{arth}((2 + 6A_{02})/D).
\end{aligned}$$

Инвариант (1.5) приведен на рис. 1.

Как видно из рис. 1, зависимость $K(t)$ представляет собой горизонтальную линию, т.е. не зависит от времени, и, следовательно, выражение (1.5) является точным автономным инвариантом.

При $n = 3$ реакция (1.1) описывается уравнением

$$A' = -k_1A^3 + k_{-1}(1 - A)^3, \quad (1.6)$$

которое имеет общее решение только для необратимого случая $k_{-1} = 0$:

$$A_1(t) = \pm 1 / (1/A_0^2 - 2k_1t)^{1/2}. \quad (1.7)$$

Для этого решения, согласно [14–16], искомый инвариант запишется в виде

$$K(t) \equiv (1/A_1^2 - 1/A_2^2) / (1/A_{01}^2 - 1/A_{02}^2) = 1. \quad (1.8)$$

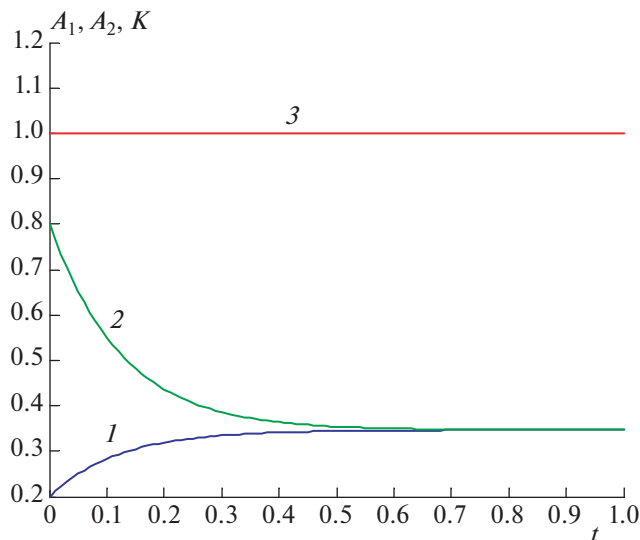


Рис. 2. Решения двух задач Коши и точный инвариант для реакции (2.1) при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$, $A_{01} = 0.2$, $A_{02} = 0.8$: $1 - A_1(t)$, $2 - A_2(t)$, $3 - K(t)$.

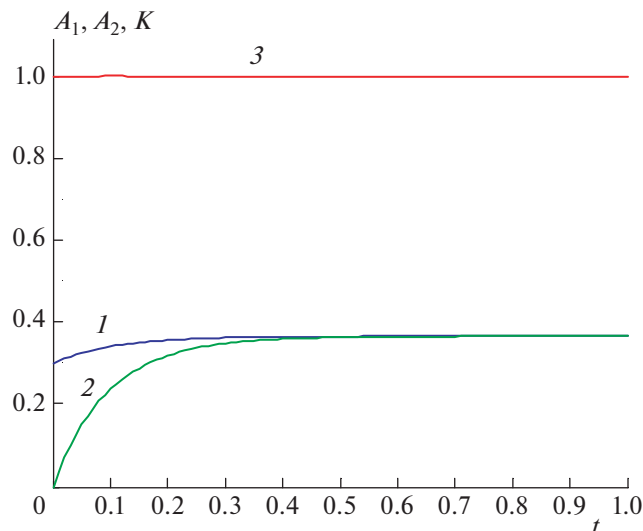
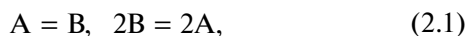


Рис. 3. Решения двух задач Коши и точный инвариант реакции (3.1) при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1/2$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$, $A_{01} = 0.3$, $A_{02} = 0$: $1 - A_1(t)$, $2 - A_2(t)$, $3 - K(t)$.

Здесь, как и в (1.3) и (1.5), $k(t)$ также не зависит от времени и является точным автономным нелинейным инвариантом.

Пример 2. В работе [4] методом граничного дуал-эксперимента (с использованием термодинамических н. у.) исследована двухстадийная реакция



для которой найден только приближенный инвариант, причем в предположении детального баланса. Схема (2.1) для реакции изомеризации бутилена запишется следующим образом: $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, $2c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2t\text{-C}_4\text{H}_8$. Покажем, что приведенные выше соотношения позволяют без использования гипотезы детального баланса установить точный автономный инвариант для этой реакции.

Реакция (2.1) описывается нелинейным уравнением вида (12):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - 2k_{-2}A^2, \quad (2.2)$$

где $c = 2(k_2 - k_{-2}) \neq 0$ при $k_2 \neq k_{-2}$, $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2) < 0$, $b = k_{-1} + 2k_2 > 0$. Условия физичности равновесия (14) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 0.5$. Тогда $a = -9$, $b = 3$, $c = 1$, $a^2 - 4bc = 69$, $A_\infty \approx 0.35$, $D = (-69)^{1/2}$. Точный инвариант (17), (18) для реакции (2.1) примет вид

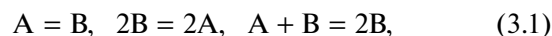
$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (2.3)$$

где

$$z_1 = \text{arth}((2A_1 - 9)/D), \quad z_2 = \text{arth}((2A_2 - 9)/D), \\ z_{01} = \text{arth}((2A_{01} - 9)/D), \quad z_{02} = \text{arth}((2A_{02} - 9)/D).$$

Инвариант (2.3) показан на рис. 2.

Пример 3. Рассмотрим трехстадийную автокаталитическую реакцию



которая для реакции изомеризации бутилена запишется соответственно в следующем виде: $t\text{-C}_4\text{H}_8 = c\text{-C}_4\text{H}_8$, $2c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2t\text{-C}_4\text{H}_8$, $t\text{-C}_4\text{H}_8 + c\text{-C}_4\text{H}_8 = 2c\text{-C}_4\text{H}_8$. Реакция (3.1) также описывается нелинейным ОДУ вида (12):

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - 2k_{-2}A^2 - k_3 A(1 - A) + k_{-3}(1 - A)^2, \quad (3.2)$$

где

$$c = 2(k_2 - k_{-2}) + k_3 + k_{-3} \neq 0,$$

$$a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + k_3 + 2k_{-3}) < 0,$$

$$b = k_{-1} + 2k_2 + k_{-3} > 0.$$

Условия физичности равновесия (14) реализуются, например, при $k_1 = 4$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1/2$, $k_3 = 1$, $k_{-3} = 1$. Тогда $a = -12$, $b = 4$, $c = 3$, $a^2 - 4bc = 96$, $A_\infty \approx 0.37$, $D = (-96)^{1/2}$. Точный инвариант (17) для реакции (3.1) примет вид

$$K(t) \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (3.3)$$

где

$$z_1 = \text{arth}((6A_1 - 12)/D), \quad z_2 = \text{arth}((6A_2 - 12)/D), \\ z_{01} = \text{arth}((6A_{01} - 12)/D), \quad z_{02} = \text{arth}((6A_{02} - 12)/D).$$

Инвариант (3.3) показан на рис. 3.

Пример 4. Рассмотрим, как можно использовать инварианты для решения обратных задач химической кинетики. Предположим, что при исследовании реакции (1.1) дуал-методом с н. у. $A_{01} = 1$ и $A_{02} = 0.5$ получены две экспериментальные кривые зависимостей $A_{\text{эксп}}(t)$ и $A_{2\text{эксп}}(t)$, см. табл. 1. Найдем для этих н. у. инварианты, вычислим их значения при трех разных n и сравним их с теоретическими

Таблица 1. Инварианты реакции $nA = nB$

t	$A_{1\text{эксп}}$	$A_{2\text{эксп}}$	K_1	K_2	K_3
0	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00
0.1	0.72	0.44	1.36	1.01	1.08
0.2	0.57	0.4	1.49	1.05	1.06
0.3	0.48	0.38	1.60	0.98	0.86
0.4	0.43	0.36	1.59	1.13	0.77
0.5	0.40	0.35	1.60	1.23	0.64
0.6	0.38	0.35	1.67	0.92	0.41
0.7	0.35	0.34	1.67	0.83	0.16
0.8	0.35	0.34	1.67	0.83	0.16
0.9	0.35	0.34	1.67	0.83	0.16
1.0	0.34	0.34	1.67	0.83	0.16
$K_{\text{сред}}$			1.54	0.97	0.59

значениями инвариантов (1.3), (1.5) и (1.8), т.е. с единицей. Для $n = 1$ инвариант (1.3) примет вид

$$K_1 \equiv 8A_2 - 3A_1 = 1. \quad (4.1)$$

При $n = 2$ инвариант (1.5) запишется в виде

$$K_2 \equiv (z_1 - z_2)/(z_{01} - z_{02}) = 1, \quad (4.2)$$

где

$$z_1 = -\text{arth}((a + 2cA_1)/D), \quad z_2 = -\text{arth}((a + 2cA_2)/D),$$

$$z_{01} = -\text{arth}((a + 2c)/D), \quad z_{02} = -\text{arth}((a + c)/D),$$

$$D = (-16)^{1/2}, \quad c \neq 0.$$

При $n = 3$ инвариант (1.8) примет вид

$$K_3 \equiv (1/A_2^2 - 1/A_1^2)/3 = 1. \quad (4.3)$$

Результаты расчетов по формулам (4.1)–(4.3) приведены в табл. 1.

Анализ показал, что приведенные в табл. 1 данные одинаково хорошо согласуются с двумя механизмами реакции (1.1) – бимолекулярным и тримолекулярным. Однако среднее значение инвариантов $K_{\text{ср}}$ ближе к теоретическому (единице) в случае бимолекулярного механизма, что позволяет считать его наиболее вероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены аналитические выражения для определения точных автономных инвариантов химических реакций, протекающих в закрытых изотермических системах с участием двух реагентов в рамках закона действующих масс. Найденные соотношения связывают неравновесные значения концентраций реагентов, измеренные в двух экспериментах с разными начальными условиями (необязательно граничными) и остаются строго постоянными в течение всей реакции. Эти соотношения применены к исследованию неравновесных свойств 24 типов механизмов моно-, би- и тримолекулярных одно-, двух- и трехстадийных реакций. Найденные для этих реакций инвариантные кривые

сопоставлены с кривыми изменения концентраций в течение всего переходного процесса. Полученные результаты расширяют представления о неравновесных характеристиках нелинейных химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики и моделировании химических реакторов идеального смешения в закрытых изотермических условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. P. 6065.
2. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. // Europhys. Lett. 2011. V. 93. № 2. P. 20004.
3. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 4683.
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Ibid. P. 111.
5. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Ibid. 2012. V. 73. P. 20.
6. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Comput. and Mathemat. with Applications. 2013. V. 65. № 10. P. 1614.
7. Yablonsky G.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.
8. Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D. // Entropy. 2015. V. 17. № 10. P. 6783.
9. Gleaves J.T., Ebner J. R. and Kuechler T. C. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1988. V. 30. P. 49.
10. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Матер. IV Всерос. НПК “Математическое моделирование процессов и систем”. Т. 1. Уфа: БашГУ, 2015. С. 138.
11. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
12. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 9. С. 113.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 11. С. 195.
14. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 12. С. 181.
15. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 1. С. 122.
16. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
17. Зельдович Я. Б. // ЖФХ. 1938. Т. 11. № 5. С. 685.
18. Krambeck F.M. // Arc. Rat. Mech. Anal. 1970. V. 38. № 5. P. 317.
19. Акрамов Т.А., Яблонский Г.С. // ЖФХ. 1975. Т. 49. № 7. С. 1818.
20. Bykov V.I., Gorban A.N., Dimitrov V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
21. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // Ibid. 1981. V. 17. № 3–4. P. 257.
22. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // Ibid. P. 263.
23. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
24. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
25. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. // Вестн. Чувашск. ун-та. 2000. № 3–4. С. 34.
26. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1978.